

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-153469

(43)Date of publication of application : 16.06.1995

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 05-298652

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1993

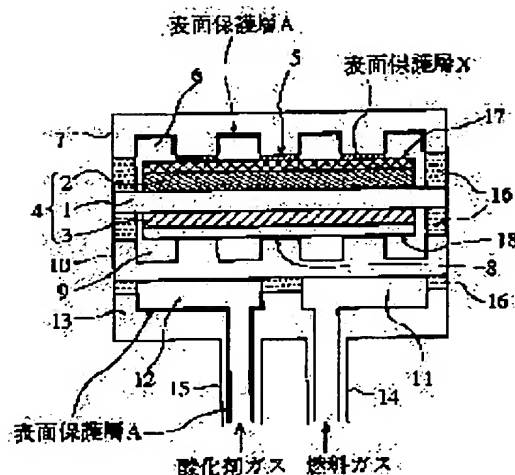
(72)Inventor : NAKANISHI NAOYA
TANIGUCHI SHUNSUKE
KADOWAKI SEITEN
YASUO KOJI
AKIYAMA YUKINORI
SAITO TOSHIHIKO

(54) SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the diffusion of Cr from a structural material without thickening a surface protective layer and prevent the activity reduction of an electrode by forming the specific surface protective layer on the surfaces of oxidant gas passages in a solid electrolyte type fuel cell having a prescribed structure.

CONSTITUTION: A cell 4 arranged with a fuel electrode 3 and an oxidant electrode 2 face to face via a solid electrolyte 1 and a separator 7 made of a heat-resistant alloy containing at least Cr and having oxidant gas passages 6 are laminated to form this solid electrolyte type fuel cell. A surface protective layer made of an oxide A easily reacted with Cr is formed on the surfaces of the oxidant gas passages 6 of the separator 7, where A is a combination of one or more elements selected among Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.06.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to amelioration of the separator in detail about a solid oxide fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since a fuel cell transforms the chemical energy of the gas supplied into direct electrical energy, high generating efficiency is expected. When use of waste heat is included, especially a solid oxide fuel cell has the advantage of being able to raise generating efficiency compared with a phosphoric acid fuel cell and a fused carbonate fuel cell, in order to carry out [which it says is about 1000 degrees C] operating at high temperatures. Therefore, a solid oxide fuel cell attracts attention as a fuel cell of the third generation which ranks second to a phosphoric acid fuel cell and a fused carbonate fuel cell, and is studied in each field. Although cylindrical preceded development of such a solid oxide fuel cell until now, development of the monotonous mold solid oxide fuel cell the increment in the generating efficiency per unit volume is expected to be is in the limelight now.

[0003] Drawing 7 is the decomposition perspective view showing the basic configuration of the conventional monotonous mold solid oxide fuel cell, and is the structure to which two or more laminatings of the cel 14 which arranges the oxidizer pole 12 and a fuel electrode 13 on both sides, and grows into them through the solid electrolyte plate 11, and the separator 17 which has the oxidizer gas passageway 15 and the fuel gas path 16 were carried out by turns. Here, the separator 17 has the role which connects each cel 14 electrically and separates the reactant gas by the side of the oxidizer pole 12 and a fuel electrode 13. As a property required of this kind of separator, it is (1). Gas impermeability (compactness) and (2) Good conductivity and (3) Good thermal conductivity and (4) It is mentioned that it can fabricate with a sufficient precision (homogeneity of thickness) etc. such (1) - (4) conditions are fulfilled and processing is comparatively easy -- etc. -- in recent years, promising ** of the heat-resistant-alloy separators, such as a nickel-Cr-Fe system containing chromium, is carried out rather than the ceramic separator from the reason.

[0004] However, when said heat-resistant-alloy separator is used, in order that the chromium contained in an alloy separator at the about 1000-degree C elevated temperature which is the operating temperature of a solid oxide fuel cell may move by thermal diffusion etc., it is Cr 2O3 to a separator front face. The oxide layer made main is formed. In 1000-degree C air, it is the following reaction formula (1). The vapor pressure of CrO3 (g) to generate is 1.4×10^{-5} (atm). It was as high as extent, and it volatilized in the condition of CrO3 (g), and the chromium contained in an oxide layer had the problem that the electrode activity of an oxidizer pole fell, in order to diffuse the inside of oxidizer gas and to mix in an oxidizer pole.

[0005]

$\text{Cr 2O3 (s)} + 3 / 2 \text{O2 (g)} = 2\text{CrO3 (g)}$ (1) Conventionally, on the oxidizer pole side front face of an alloy separator, by approaches, such as a plasma metal spray method and a spreading thermal decomposition method (La, Sr) MnO3, CoO (La, Sr)3 (La, Sr), and CrO3 etc. -- the precise surface protective layer which consists of the conductive ceramics was formed, and diffusion of

the chromium from an alloy front face was controlled. However, although a precise surface protective layer can be formed in the rib part of the alloy separator which touches an oxidizing agent pole by the describing [above] plasma metal spray method, it is difficult for the oxidizing agent gas-passageway part of an alloy separator to form a surface protective layer in homogeneity. Here, only from the rib part which touches an oxidizing agent pole, since diffusion of the chromium from an alloy separator front face took place also from the oxidizing agent gas-passageway part formed between ribs, it was not fully able to control diffusion of the chromium from an oxidizing agent gas-passageway part by the above-mentioned approach.

[0006] then, MnO (La, Sr)₃ etc. -- the conductive ceramics is slurred and the method of making a surface protective layer form also in an oxidizer gas-passageway part at homogeneity is proposed by applying this to the oxidizer pole side front face of an alloy separator. However, the surface protective layer formed when a slurry is applied is porosity, and like the describing [above] plasma metal spray method, since it is not precise, chromium diffuses it through the hole of a surface protective layer. Therefore, the matter (La₂O₃ etc.) which is easy to react is mixed with the chromium other than the conductive ceramics about several 10%.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the matter (La₂O₃ etc.) which the conductive ceramics is a subject and controls the reaction of chromium is mixed only about several 10% in order that the above-mentioned conventional surface protective layer may secure the conductivity of the rib part of an alloy separator, and an oxidizer pole, diffusion of the chromium from an alloy separator cannot fully be controlled. In this case, in order to fully control diffusion of chromium, it is necessary to thicken thickness of a surface protective layer but, and if the surface protective layer of an oxidizer gas-passageway part is thickened especially, it is not desirable in order for a surface protective layer to separate and for oxidizer gas to close an oxidizer gas passageway.

[0008] This invention aims at offering the solid oxide fuel cell which can fully control diffusion of the chromium from the oxidizer gas-passageway part of an alloy separator in view of the above-mentioned technical problem, without thickening thickness of a surface protective layer.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, invention of this claim 1 In the solid oxide fuel cell of the structure where the laminating of the cel in which a fuel electrode and an oxidizer pole carry out phase opposite through a solid electrolyte, and the separator which consists of the heat-resistant alloy which contains chromium at least, and has an oxidizer gas passageway was carried out A oxide [A which is easy to react with chromium shows the combination of at least 1 chosen from calcium, Sr, Ba, Y, La, and Ce, or 2 or more elements to the front face of the oxidizer gas passageway of said separator.] since -- it is characterized by having formed the surface protective layer which changes.

[0010] Invention of this claim 2 moreover, the solid oxide fuel cell of said this claim 1 While having further the gas connector which consists of the heat-resistant alloy which contains chromium at least, and has an oxidizer gas passageway, and oxidizer gas feeding-and-discarding piping which consists of the heat-resistant alloy which contains chromium at least, and carries out the feeding and discarding of the oxidizer gas to said gas connector A oxide [A which is easy to react with chromium shows the combination of at least 1 chosen from calcium, Sr, Ba, Y, La, and Ce, or 2 or more elements to the front face of the oxidizer gas passageway of said gas connector, and the inner skin of oxidizer gas feeding-and-discarding piping.] since -- it is characterized by having formed the surface protective layer which changes.

[0011]

[Function] First of all, since the part (namely, oxidizing agent gas passageway) into which it dented between ribs does not touch an oxidizing agent pole, its conductivity is unnecessary [in order to touch an oxidizing agent pole, conductivity is required for the rib part of an alloy separator, but]. According to the configuration of invention of this above-mentioned claim 1, the surface protective layer to which conductivity becomes the part cut among unnecessary only from A oxide was formed. This A element has an ionic radius larger than chromium, and goes into

A site of a perovskite mold oxide (general formula ABO_3). The chromium in the oxide layer (it is mainly concerned with Cr_2O_3) formed in the oxidizer gas-passageway part on the front face of a separator reacts with A oxide, and changes to perovskite mold oxide ($ACrO_3$) even with a 1000-degree C stable elevated temperature. When using La_2O_3 , CaO , and SrO as an A oxide, specifically, it is the following reaction formula (2). - (4) They are $LaCrO_3$, $CaCrO_3$, and $SrCrO_3$, respectively so that it may be shown. A stable perovskite mold oxide generates.

[0012]

$Cr_2O_3(s) + La_2O_3(s) = 2LaCrO_3(s)$ (2) $Cr_2O_3 + 2CaO = 2CaCrO_3(s)$ (3) $Cr_2O_3 + 2SrO = 2SrCrO_3(s)$ (4) Above (1) CrO_3 by the formula (g) Since generating is controlled, diffusion of the chromium from an alloy separator front face to the inside of an oxidizer pole is controlled. Moreover, the above (1) CrO_3 generated by the formula A steam is for example, the following reaction formula (5) by the particle in the above-mentioned surface protective layer. Since the vapor pressure is greatly reduced so that it may be shown, diffusion of the chromium from a surface protective layer to an oxidizer pole is also controlled.

[0013]

$2CrO_3(g) + La_2O_3(s) = 2LaCrO_3(s) + 3/2 O_2$ (5) In this way the surface protective layer of this invention Diffusion of the chromium from an alloy separator can fully be controlled by about several 10-micrometer thinness, without thickening a surface protective layer, since it consists only of chromium and A oxide which is easy to react and the conductive ceramics is not mixed like before. Therefore, since the electrode activity fall by chromium mixing can be suppressed and loss by increase of the internal resistance of a cell can be mitigated, generating efficiency high to stability for a long period of time is maintainable. Moreover, since a surface protective layer does not have a fear of separating by oxidizer gas thinly enough, problems, such as closing an oxidizer gas passageway, are not produced, either.

[0014] Moreover, also in the cell equipped with oxidizer gas feeding-and-discarding piping which carries out the feeding and discarding of the oxidizer gas to the oxidizer gas passageway of the gas connector which equipped the oxidizer pole of each cel with the oxidizer gas passageway which carries out the feeding and discarding of the oxidizer gas, and this gas connector, the heat-resistant alloy which contains chromium at least is used by a gas connector and oxidizer gas feeding-and-discarding piping like said alloy separator. Therefore, there is a problem that diffusion of chromium arises from a gas connector or oxidizer gas feeding-and-discarding piping as well as the above. Since according to the configuration of invention of this above-mentioned claim 2 the same surface protective layer as said alloy separator was formed also in the front face of the oxidizer gas passageway of a gas connector, and the inner skin of oxidizer gas feeding-and-discarding piping and the electrode activity fall by chromium mixing from a gas connector or oxidizer gas feeding-and-discarding piping can also be suppressed, generating efficiency high to stability much more for a long period of time is maintainable.

[0015]

[Example]

[Example 1] The solid electrolyte plate 1 (magnitude 15cmx15cm, thickness of 0.2mm) which drawing 1 is the sectional view of the solid oxide fuel cell concerning one example of this invention, and consists of 3mol% yttria addition partially stabilized zirconia is minded. The oxidizer pole 2 which consists of $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ -YSZ, While pinching with the separator 10 for fuel gas which formed the fuel gas path 9 with the separator 7 for oxidizing agent gas and two or more ribs 8 which formed the oxidizing agent gas passageway 6 for the cel 4 which the fuel electrode 3 which consists of NiO -YSZ is arranged, and changes with two or more ribs 5 The gas connector 13 which has the fuel gas path 11 and the oxidizer gas passageway 12 is formed in the base of the separator 10 for fuel gas, and the fuel gas charging line 14 and the oxidizer gas supply piping 15 are connected to this gas connector 13, respectively. The sealant 16 which consists of non-conductive hyperviscous melt, such as Pyrex glass, was made to intervene between electrode the non-applying side of the solid electrolyte plate 1, and a separator 7-10, and between a separator 10 and the gas connector 13. Moreover, between the oxidizer pole 2 and a separator 7, the platinum network 17 has been arranged as a charge collector, and the

nickel felt 18 has been arranged between a fuel electrode 3 and a separator 10.

[0016] Said separator 7-10, the gas connector 13, and the oxidizer gas supply piping 15 consisted of the heat-resistant alloy of the following presentations, and were produced by cutting polish processing etc.

Cr 16wt%nickel 76wt%Fe Less than [8wt%] and the production approach of a cell are explained concretely.

[0017] First, it is the following, and the above-mentioned cel 4 was made and produced. The eight mol % yttria addition fully-stabilized-zirconia (YSZ) powder of 0.5 micrometers of mean diameters and the nickel oxide powder of 1 micrometer of mean diameters were prepared as a raw material of a fuel electrode 3, it mixed so that these might be set to 1:1 by the weight ratio at the time of nickel oxide reduction, and it slurred using a terpeneol solvent and PVB, and considered as the slurry for fuel electrodes.

[0018] On the other hand, it is $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ with a mean particle diameter of 1 micrometer as a raw material of the oxidizer pole 2. Powder and YSZ powder with a mean particle diameter of 1 micrometer were prepared, it mixed so that these might be set to 8:2 by the weight ratio, and it slurred like said fuel electrode 3, and considered as the slurry for oxidizer poles. After having applied said slurry for fuel electrodes to one field of said solid electrolyte plate 1 so that it might become 50 micrometers in thickness, and making it dry, it calcinated at 1250 degrees C among air for 2 hours. Then, after having applied said slurry for oxidizer poles to the field of another side of said solid electrolyte plate 1 so that it might similarly become 50 micrometers in thickness, and making it dry, it calcinated at 1100 degrees C among air for 4 hours, and the above-mentioned cel 4 was produced.

[0019] Next, as shown in drawing 2 (a), two kinds of surface protective layer A-X was formed in the front face of the separator 7 for oxidizer gas.

(Formation of the surface protective layer A) Mean particle diameter 0.2-micrometer La_2O_3 Powder was slurred using a terpeneol solvent and PVB and was made into the slurry A for surface protections. Next, applied to the front face of the oxidizing agent gas passageway 6 formed between the ribs 5 of the separator 7 for oxidizing agent gas so that it might become 20 micrometers in thickness about said slurry A for surface protections, and it was made to dry, and the surface protective layer A was formed.

(Formation of the surface protective layer X) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ with a mean particle diameter of 1 micrometer Powder and La_2O_3 with a mean particle diameter of 0.2 micrometers Powder was prepared, it mixed so that these might be set to 8:2 by the weight ratio, and it slurred using a terpeneol solvent and PVB, and considered as the slurry B for surface protections. Next, applied to rib 5 front face of the separator 7 for oxidizing agent gas so that it might become 50 micrometers in thickness about said slurry X for surface protections, and it was made to dry, and the surface protective layer X was formed.

[0020] Furthermore, as shown in drawing 1, applied said slurry A for surface protections also to the front face of the oxidizer gas passageway 12 of the gas connector 13, and the inner skin of the oxidizer gas feeding-and-discarding piping 15 so that it might become 20 micrometers in thickness, and it was made to dry, and the surface protective layer A was formed. Finally, the cell was assembled using the separator 7, the gas connector 13, and the oxidizer gas feeding-and-discarding piping 15 in which the surface protective layer was formed.

[0021] Thus, the produced cell is called the (A) cell below.

[Example 2] Only by forming said surface protective layer A-X in the front face of the separator 7 for oxidizer gas, the surface protective layer A was not made to form in the front face of the oxidizer gas passageway 12 of the gas connector 13, and the inner skin of the oxidizer gas feeding-and-discarding piping 15, and also the cell was produced like the above-mentioned example 1.

[0022] Thus, the produced cell is called the (B) cell below.

[Example 1 of a comparison] As shown in drawing 2 (b), while applied to rib 5 front face of the separator 7 for oxidizing agent gas so that it might become 50 micrometers in thickness about said slurry X for surface protections, making it dry and forming the surface protective layer X, the slurry X for surface protections was applied also to the front face of the oxidizing agent gas

passageway 6 of a separator 7 so that it might become 20 micrometers in thickness, it was dried, and the surface protective layer X was formed in it. Moreover, the slurry X for surface protections was applied also to the front face of the oxidizer gas passageway 12 of the gas connector 13, and the inner skin of the oxidizer gas feeding-and-discarding piping 15 so that it might become 20 micrometers in thickness, made it dry, and the surface protective layer X was formed, and also the cell was produced like the above-mentioned example 1.

[0023] Thus, the produced cell is called the (X) cell below.

[Example 2 of a comparison] Drawing 2 (c) It is $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ by the plasma metal spray method to the front face of the separator 7 for oxidizer gas so that it may be shown. While forming a layer so that it may become the thickness of 50 micrometers Also to the front face of the oxidizer gas passageway 12 of the gas connector 13, and the inner skin of the oxidizer gas feeding-and-discarding piping 15, it is $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ by the plasma metal spray method. The layer was formed so that it might become the thickness of 50 micrometers, and also the cell was produced like the above-mentioned example 1.

[0024] Thus, the produced cell is called the (Y) cell below.

[Experiment 1] Since the continuous discharge trial was performed using the (A) cell and (B) the cell of above-mentioned this invention, and the (X) cell and (Y) cell of the example of a comparison, the result is shown in drawing 3. In addition, an experiment is H_2 which humidified Air at the room temperature as fuel gas as oxidizer gas. Gas is used and they are the bottom of a 1000-degree C condition, and current density 300 mA/cm². They are the conditions of carrying out. Moreover, since each cell after cell trial 1000-hour progress was disassembled and distribution of the chromium in an oxidizer pole cross section was measured by EPMA, the result is shown in drawing 4. in addition, the Measuring condition of EPMA -- Vol-Amp.20kV-0.02A and Crystal LiF (Cr) it is .

[0025] It turns out that degradation of the cell engine performance is the (A) cell of this invention, the (X) cell of the example of a comparison, the (B) cell of this invention, and the (Y) cell of the example of a comparison sequentially from a small thing so that clearly from drawing 3. Moreover, as for diffusion of the chromium from a separator etc. to the inside of an oxidizer pole, it also turns out that they are the (A) cell, the (X) cell, the (B) cell, and the (Y) cell sequentially from a small thing so that clearly from drawing 4. Therefore, drawing 3 and drawing 4 show that degradation of the cell engine performance advances from a separator etc. in proportion to the amount of the chromium diffused all over an oxidizer pole.

[0026] Since a surface protective layer is not formed by side-face partial 6a of the oxidizer gas passageway 6 of the alloy separator 7 as the (Y) cell of the example of a comparison shows that the cell engine performance deteriorated most to drawing 2 (c) by the approach by the plasma metal spray, it is thought that it is because diffusion of the chromium in this part is large. moreover -- gas -- a connector -- 13 -- an oxidizer -- a gas passageway -- 12 -- a front face -- and -- an oxidizer -- gas -- feeding and discarding -- piping -- 15 -- inner skin -- a front face -- a protective layer -- A -- having formed -- (-- A --) -- a cell -- gas -- a connector -- 13 -- a grade -- a front face -- a protective layer -- A -- having not formed -- (-- B --) -- a cell -- an oxidizer -- a pole -- inside -- chromium -- diffusion -- small -- a cell -- the engine performance -- much more -- improving -- things -- understanding . By the (B) cell, since this does not form the surface protective layer A in the front face of the oxidizer gas passageway 12 of the gas connector 13, and the inner skin of the oxidizer gas feeding-and-discarding piping 15, it is considered to be because for diffusion of the chromium in this part to be large.

[0027] The (A) cell of this invention is understood that diffusion of the chromium of HE in an oxidizer pole is small, and degradation of the cell engine performance is also small compared with the (X) cell of the example of a comparison. Since this was considered to be based on the difference of the surface protective layer formed in the front face of the oxidizer gas passageway 6 of a separator 7, it conducted the following experiments 2 and studied the cause.

[Experiment 2] The alloy test piece (Cr:nickel:Fe=16wt%:76wt%:8wt%) of the same presentation as the alloy separator used for the (A) cell of this invention and the (X) cell of the example of a comparison was prepared, it applied so that it might become 20 micrometers in thickness about said slurries A and X for surface protections on this test piece, respectively, and it dried, and the

surface protective layers A and X were formed. Next, since XRD analysis in each surface protective layer was performed after leaving this alloy test piece at 1000 degrees C for 1000 hours so that it may become the same conditions as the above-mentioned experiment 1, that result is shown in drawing 5 and drawing 6, respectively. Drawing 5 is as a result of [of the surface protective layer A] XRD analysis, drawing 6 is as a result of [of the surface protective layer X] XRD analysis, and -- is Cr 2O₃. It is a peak and ** is La 2O₃. What is a peak and does not attach the mark is CrO(La, Sr) 3. It is a peak. In addition, <> is the peak of an alloy test piece.

[0028] At the surface protective layer X, it is Cr 2O₃ so that clearly from drawing 6. A peak is seen and it turns out that diffusion of the chromium from an alloy separator front face cannot fully be controlled. This is La 2O₃ which is easy to react with chromium in the surface protective layer X. Since it contains only 20wt(s)%, the all are Cr 2O₃. It reacts and is LaCrO₃. Even if it makes it change, superfluous chromium is Cr 2O₃ to the front face of an alloy separator. It is because it exists in a form.

[0029] On the other hand, it is Cr 2O₃ to the front face of an alloy separator so that clearly [in the surface protective layer A] from drawing 5. It turns out that it is not formed. this -- the surface protective layer A -- all -- La 2O₃ from -- Cr 2O₃ formed in an alloy separator front face since it changes all -- La 2O₃ reacting -- LaCrO₃ It is thought that it is for changing.

[Other matters]

** Set in the above-mentioned example and it is La 2O₃ as an A oxide. Although it was used, this invention is not limited to this at all, and even when chromium, such as CaO and SrO, and A oxide which is easy to react are used, it does the same effectiveness so.

** As a location which forms the surface protective layer of this invention, it is not limited to the front face of the oxidizer gas passageway of a separator, the front face of the oxidizer gas passageway of a gas connector, and the inner skin of oxidizer gas feeding-and-discarding piping, conductivity is unnecessary, and if it is the location where diffusion of chromium poses a problem, it can form in any location again.

** As a surface protective layer further formed in the rib part which touches the oxidizing agent pole of a separator Not the thing limited to said surface protective layer X but CoO (La₁-M SrM) 3 and MnO (La₁-M SrM)₃, (La₁-M SrM) CrO₃, SrFeO₃, and Sr_{0.6} Ce_{0.4} MnO₃ etc. -- a conductive high perovskite mold oxide -- mainly -- La 2O₃ etc. -- the same effectiveness is done so even when the matter which is easy to react is mixed with chromium about several 10%.

[0030]

[Effect of the Invention] As explained above, according to invention of this claim 1, diffusion of the chromium from an alloy separator can fully be controlled by about several 10-micrometer thinness, without thickening a surface protective layer, since a surface protective layer consists only of chromium and A oxide which is easy to react and the conductive ceramics is not mixed like before. Therefore, since the electrode activity fall by chromium mixing can be suppressed and loss by increase of the internal resistance of a cell can be mitigated, generating efficiency high to stability for a long period of time is maintainable. Moreover, since a surface protective layer does not have a fear of separating by oxidizer gas thinly enough, problems, such as closing an oxidizer gas passageway, are not produced, either.

[0031] Moreover, according to invention of this claim 2, since the electrode activity fall by chromium mixing from cell configuration members, such as a gas connector and oxidizer gas feeding-and-discarding piping, can also be suppressed, generating efficiency high to stability much more for a long period of time is maintainable.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-153469

(43) 公開日 平成7年(1995)6月16日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 8/02
8/12

識別記号

B 9444-4K
9444-4K

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-298652

(22) 出願日 平成5年(1993)11月29日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 中西 直哉

守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内

(72) 発明者 谷口 俊輔

守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内

(72) 発明者 門脇 正天

守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 司朗

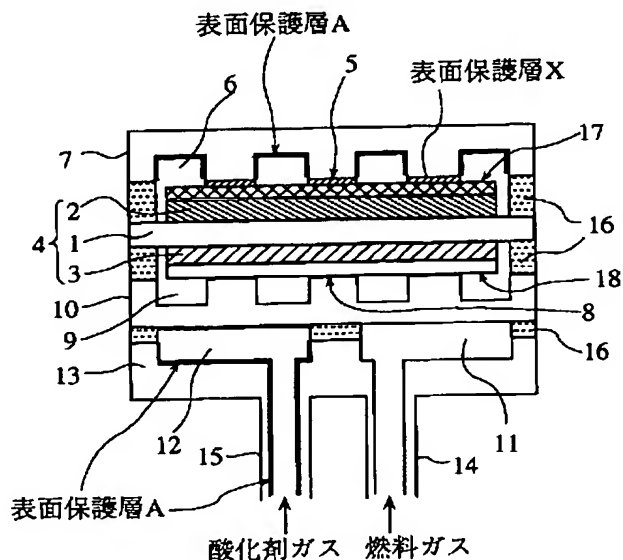
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【目的】 表面保護層の厚みを厚くせずに、合金セパレータの酸化剤ガス通路部分からのクロムの拡散を十分に抑制することが可能な固体電解質型燃料電池を提供することを目的としている。

【構成】 固体電解質1を介して燃料極3と酸化剤極2とが相対向するセル4と、少なくともクロムを含有する耐熱合金から成り酸化剤ガス通路6を有するセパレータ7とが積層された構造の固体電解質型燃料電池において、前記セパレータ7の酸化剤ガス通路6の表面に、クロムと反応し易いA酸化物〔Aは、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ceの中から選択される少なくとも一或いは二以上の元素の組み合わせを示す。〕から成る表面保護層が形成してあることを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体電解質を介して燃料極と酸化剤極とが相対向するセルと、少なくともクロムを含有する耐熱合金から成り酸化剤ガス通路を有するセパレータとが積層された構造の固体電解質型燃料電池において、前記セパレータの酸化剤ガス通路の表面に、クロムと反応し易い A 酸化物〔A は、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce の中から選択される少なくとも一或いは二以上の元素の組み合わせを示す。〕から成る表面保護層が形成してあることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項 2】 少なくともクロムを含有する耐熱合金から成り酸化剤ガス通路を有するガスコネクタと、少なくともクロムを含有する耐熱合金から成り前記ガスコネクタに酸化剤ガスを給排する酸化剤ガス給排配管とを更に備えると共に、前記ガスコネクタの酸化剤ガス通路の表面及び酸化剤ガス給排配管の内周面に、クロムと反応し易い A 酸化物〔A は、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce の中から選択される少なくとも一或いは二以上の元素の組み合わせを示す。〕から成る表面保護層が形成してあることを特徴とする請求項 1 記載の固体電解質型燃料電池。

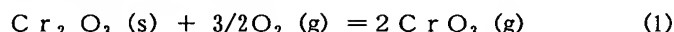
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は固体電解質型燃料電池に関し、詳しくはそのセパレータの改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、供給されるガスの化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するので、高い発電効率が期待される。特に、固体電解質型燃料電池は、約 1000℃ という高温で作動するため、廃熱の利用を含めると発電効率をリン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池に比べて向上させることができる等の利点がある。



従来は、合金セパレータの酸化剤極側表面にプラズマ溶射法や塗布熱分解法等の方法によって、(La, Sr)MnO₃、(La, Sr)CoO₃、(La, Sr)CrO₃ 等の導電性セラミックスから成る緻密な表面保護層を形成し、合金表面からのクロムの拡散を抑制していた。しかしながら、上記プラズマ溶射法等では、酸化剤極と接する合金セパレータのリブ部分には緻密な表面保護層を形成することができるが、合金セパレータの酸化剤ガス通路部分に表面保護層を均一に形成することが困難である。ここで、合金セパレータ表面からのクロムの拡散は、酸化剤極と接するリブ部分のみからだけでなく、リブ間に形成される酸化剤ガス通路部分からも起こるため、上記方法では酸化剤ガス通路部分からのクロムの拡散を十分に抑制することができなかった。

【0006】 そこで、(La, Sr)MnO₃ 等の導電性セラミックスをスラリー化し、これを合金セパレータ

したがつて、固体電解質型燃料電池は、リン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池に次ぐ第三世代の燃料電池として注目され、各分野で研究されている。このような固体電解質型燃料電池の開発は、これまで円筒型が先行していたが、現在では単位体積当りの発電効率の増加が見込まれる平板型固体電解質型燃料電池の開発が脚光を浴びている。

【0003】 図 7 は従来の平板型固体電解質型燃料電池の基本構成を示す分解斜視図であり、固体電解質板 11 を介して両面に酸化剤極 12 と燃料極 13 とを配して成るセル 14 と、酸化剤ガス通路 15 及び燃料ガス通路 16 を有するセパレータ 17 とを交互に複数積層させた構造である。ここで、セパレータ 17 は各セル 14 を電気的に接続し、且つ、酸化剤極 12 側と燃料極 13 側との反応ガスを分離する役割を有している。この種のセパレータに要求される性質としては、(1) ガス不透過性（緻密性）、(2) 良導電性、(3) 良熱伝導性、(4) 精度良く成形できること（厚みの均一性）等が挙げられる。このような (1) ~ (4) の条件を満たし、且つ、加工が比較的容易である等の理由から、近年では、クロムを含んだ Ni-Cr-Fe 系等の耐熱合金セパレータが、セラミックセパレータよりも有望視されている。

【0004】 ところが、前記耐熱合金セパレータを使用した場合には、固体電解質型燃料電池の運転温度である 1000℃ 程度の高温で合金セパレータ中に含まれるクロムが熱拡散等によって移動するため、セパレータ表面に Cr₂O₃ を主とする酸化物層が形成される。1000℃ の空気中では、下記反応式 (1) により発生する CrO₃(g) の蒸気圧が $1.4 \times 10^{-5}(\text{atm})$ 程度と高く、酸化物層中に含まれるクロムは CrO₃(g) の状態で揮発し、酸化剤ガス中を拡散して酸化剤極に混入するため、酸化剤極の電極活性が低下するという問題があった。

【0005】

の酸化剤極側表面に塗布することにより、酸化剤ガス通路部分にも表面保護層を均一に形成させる方法が提案されている。しかしながら、スラリーを塗布した場合に形成される表面保護層は多孔質であり、上記プラズマ溶射法等のように緻密でないため、表面保護層の孔を介してクロムが拡散する。そのため、導電性セラミックスの他に、クロムと反応し易い物質 (La₂O₃ 等) を数 10% 程度混合させている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記従来の表面保護層は合金セパレータのリブ部分と酸化剤極との導電性を確保するために導電性セラミックスが主体であり、クロムの反応を抑制する物質 (La₂O₃ 等) は数 10% 程度しか混合されていないので、合金セパレータからのクロムの拡散を十分に抑制することができない。この場合、クロムの拡散を十分に抑制するためには表面

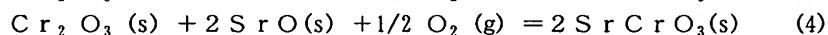
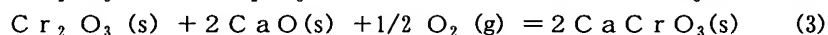
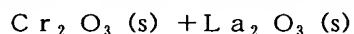
保護層の厚みを厚くする必要があるが、特に、酸化剤ガス通路部分の表面保護層を厚くすれば、酸化剤ガスによって表面保護層が剥がれ、酸化剤ガス通路を塞ぐため好ましくない。

【0008】本発明は上記課題に鑑み、表面保護層の厚みを厚くせずに、合金セパレータの酸化剤ガス通路部分からのクロムの拡散を十分に抑制することが可能な固体電解質型燃料電池を提供することを目的としている。

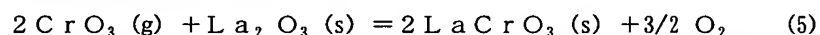
【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本請求項1の発明は、固体電解質を介して燃料極と酸化剤極とが相対向するセルと、少なくともクロムを含有する耐熱合金から成り酸化剤ガス通路を有するセパレータとが積層された構造の固体電解質型燃料電池において、前記セパレータの酸化剤ガス通路の表面に、クロムと反応し易いA酸化物〔Aは、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ceの中から選択される少なくとも一または二以上の元素の組み合わせを示す。〕から成る表面保護層が形成してあることを特徴としている。

【0010】また、本請求項2の発明は、前記本請求項1の固体電解質型燃料電池は、少なくともクロムを含有する耐熱合金から成り酸化剤ガス通路を有するガスコネクタと、少なくともクロムを含有する耐熱合金から成り前記ガスコネクタに酸化剤ガスを給排する酸化剤ガス給



したがって、上記(1)式による $\text{CrO}_3(\text{g})$ の発生が抑制されるため、合金セパレータ表面から酸化剤極中へのクロムの拡散が抑制される。また、上記(1)式により発生した CrO_3 蒸気は、上記表面保護層中の粒子によっ



このように、本発明の表面保護層は、クロムと反応し易いA酸化物のみから成り、従来のように導電性セラミックスを混合していないので、表面保護層を厚くすることなく、数10 μm 程度の薄さで合金セパレータからのクロムの拡散を十分に抑制することができる。したがって、クロム混入による電極活性低下を抑えることができ、電池の内部抵抗の増大による損失を軽減できるので、長期間安定に高い発電効率を維持できる。また、表面保護層は十分に薄く酸化剤ガスによって剥がれる心配がないので、酸化剤ガス通路を塞ぐ等の問題も生じない。

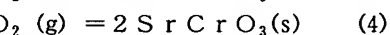
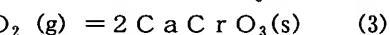
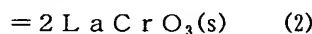
【0014】また、各セルの酸化剤極に酸化剤ガスを給排する酸化剤ガス通路を備えたガスコネクタや、このガスコネクタの酸化剤ガス通路に酸化剤ガスを給排する酸化剤ガス給排配管を備えた電池においても、ガスコネクタや酸化剤ガス給排配管は前記合金セパレータと同様に、少なくともクロムを含む耐熱合金が使用される。したがって、ガスコネクタや酸化剤ガス給排配管からも、

排配管とを更に備えると共に、前記ガスコネクタの酸化剤ガス通路の表面及び酸化剤ガス給排配管の内周面に、クロムと反応し易いA酸化物〔Aは、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ceの中から選択される少なくとも一または二以上の元素の組み合わせを示す。〕から成る表面保護層が形成してあることを特徴としている。

【0011】

【作用】そもそも、合金セパレータのリップ部分は酸化剤極と接するため導電性が必要であるが、リップ間の凹んだ部分（即ち、酸化剤ガス通路）は酸化剤極と接しないため導電性が不要である。上記本請求項1の発明の構成によれば、導電性が不要なかかる部分に、A酸化物のみからなる表面保護層を形成した。このA元素はクロムよりもイオン半径が大きく、ペロブスカイト型酸化物（一般式 ABO_3 ）のAサイトに入る。セパレータ表面の酸化剤ガス通路部分に形成された酸化物層（ Cr_2O_3 を主とする）中のクロムは、A酸化物と反応して1000℃の高温でも安定なペロブスカイト型酸化物（ ACrO_3 ）に変化する。具体的には、A酸化物として La_2O_3 、 CaO 、 SrO を使用する場合には、下記反応式(2)～(4)に示すように夫々 LaCrO_3 、 CaCrO_3 、 SrCrO_3 の安定なペロブスカイト型酸化物が生成する。

【0012】



て、例えば、下記反応式(5)に示すように、その蒸気圧が大きく低減されるので、表面保護層から酸化剤極へのクロムの拡散も抑制される。

【0013】

前記と同様にクロムの拡散が生じるという問題がある。上記本請求項2の発明の構成によれば、ガスコネクタの酸化剤ガス通路の表面及び酸化剤ガス給排配管の内周面にも、前記合金セパレータと同様の表面保護層を形成したので、ガスコネクタや酸化剤ガス給排配管からのクロム混入による電極活性低下をも抑えることができるので、より一層長期間安定に高い発電効率を維持できる。

【0015】

【実施例】

【実施例1】図1は本発明の一実施例に係る固体電解質型燃料電池の断面図であり、3mol%イットリウム添加部分安定化ジルコニアから成る固体電解質板1（大きさ15cm×15cm、厚み0.2mm）を介して、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ -YSZから成る酸化剤極2と、 NiO -YSZから成る燃料極3とが配されて成るセル4を、複数のリップ5で酸化剤ガス通路6を形成した酸化剤ガス用セパレータ7及び複数のリップ8で燃料ガス通路9を形成した燃料ガス用セパレータ10で挟持すると共に、燃料

ガス用セパレータ10の底面には燃料ガス通路11及び酸化剤ガス通路12を有するガスコネクタ13を設け、このガスコネクタ13に燃料ガス供給配管14及び酸化剤ガス供給配管15が夫々接続されている。固体電解質板1の電極非塗布面とセパレータ7・10との間、及びセパレータ10とガスコネクタ13との間には、パイレックスガラス等の非導電性高粘度融体から成るシール材16を介在させた。また、酸化剤極2とセパレータ7との間には集電体として白金網17を配置し、燃料極3とセパレータ10との間にはニッケルフェルト18を配置した。

【0016】前記セパレータ7・10、ガスコネクタ13及び酸化剤ガス供給配管15は以下の組成の耐熱合金から成り、切削研磨加工等により作製した。

Cr	16wt%
Ni	76wt%
Fe	8wt%

以下、電池の作製方法について具体的に説明する。

【0017】先ず、上記セル4を以下のようにして作製した。燃料極3の原料として平均粒径0.5 μ mの8mol%イットリア添加安定化ジルコニア(YSZ)粉末と、平均粒径1 μ mの酸化ニッケル粉末とを用意し、酸化ニッケル還元時に、これらが重量比で1:1となるように混合し、テルピネオール溶媒とPVBとを用いてスラリー化し、燃料極用スラリーとした。

【0018】一方、酸化剤極2の原料として平均粒径1 μ mの $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ の粉末と、平均粒径1 μ mのYSZ粉末とを用意し、これらが重量比で8:2になるように混合し、前記燃料極3と同様にスラリー化し、酸化剤極用スラリーとした。前記固体電解質板1の一方の面に前記燃料極用スラリーを厚さ50 μ mとなるように塗布し、乾燥させた後、空气中1250℃で2時間焼成した。続いて、前記固体電解質板1の他方の面に前記酸化剤極用スラリーを同じく厚さ50 μ mとなるように塗布し、乾燥させた後、空气中1100℃で4時間焼成して、上記セル4を作製した。

【0019】次に、酸化剤ガス用セパレータ7の表面に、図2(a)に示すように2種類の表面保護層A・Xを形成した。

(表面保護層Aの形成) 平均粒径0.2 μ mの La_2O_3 粉末を、テルピネオール溶媒とPVBとを用いてスラリー化し、表面保護用スラリーAとした。次に、酸化剤ガス用セパレータ7のリップ5間に形成される酸化剤ガス通路6の表面に前記表面保護用スラリーAを厚さ20 μ mとなるように塗布し、乾燥させて表面保護層Aを形成した。

(表面保護層Xの形成) 平均粒径1 μ mの $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ 粉末と、平均粒径0.2 μ mの La_2O_3 粉末とを用意し、これらが重量比で8:2となるように混合し、テルピネオール溶媒とPVBとを用いてスラリー

化し、表面保護用スラリーBとした。次に、酸化剤ガス用セパレータ7のリップ5表面に前記表面保護用スラリーXを厚さ50 μ mとなるように塗布し、乾燥させて表面保護層Xを形成した。

【0020】更に、図1に示すように、ガスコネクタ13の酸化剤ガス通路12の表面及び酸化剤ガス給排配管15の内周面にも、前記表面保護用スラリーAを、厚さ20 μ mとなるように塗布し、乾燥させて表面保護層Aを形成した。最後に、表面保護層を形成したセパレータ7、ガスコネクタ13及び酸化剤ガス給排配管15を用いて、電池を組み立てた。

【0021】このようにして作製した電池を、以下(A)電池と称する。

【実施例2】酸化剤ガス用セパレータ7の表面に、前記表面保護層A・Xを形成するだけで、ガスコネクタ13の酸化剤ガス通路12の表面及び酸化剤ガス給排配管15の内周面に表面保護層Aを形成させない他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。

【0022】このようにして作製した電池を、以下(B)電池と称する。

【比較例1】図2(b)に示すように、酸化剤ガス用セパレータ7のリップ5表面に前記表面保護用スラリーXを厚さ50 μ mとなるように塗布し、乾燥させて表面保護層Xを形成すると共に、セパレータ7の酸化剤ガス通路6の表面にも、表面保護用スラリーXを厚さ20 μ mとなるように塗布し、乾燥させて表面保護層Xを形成した。また、ガスコネクタ13の酸化剤ガス通路12の表面及び酸化剤ガス給排配管15の内周面にも、表面保護用スラリーXを厚さ20 μ mとなるように塗布し、乾燥させて表面保護層Xを形成する他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。

【0023】このようにして作製した電池を、以下(X)電池と称する。

【比較例2】図2(c)に示すように、酸化剤ガス用セパレータ7の表面にプラズマ溶射法によって $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ 層を厚み50 μ mとなるよう形成すると共に、ガスコネクタ13の酸化剤ガス通路12の表面及び酸化剤ガス給排配管15の内周面にも、プラズマ溶射法によって $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ 層を厚み50 μ mとなるよう形成する他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。

【0024】このようにして作製した電池を、以下(Y)電池と称する。

【実験1】上記本発明の(A)電池・(B)電池及び比較例の(X)電池・(Y)電池を用いて、連続放電試験を行ったので、その結果を図3に示す。尚、実験は酸化剤ガスとしてAirを、燃料ガスとして室温で加湿した H_2 ガスを使用し、1000℃の条件下、電流密度300mA/cm²で行うという条件である。また、電池試験1000時間経過後の各電池を分解して酸化剤極断面に

おけるクロムの分布をEPMAにより測定したので、その結果を図4に示す。尚、EPMAの測定条件は、Vol-Amp. 20kV-0.02A, Crystal LiF(Cr) である。

【0025】図3から明らかなように、電池性能の劣化は小さいものから順に本発明の(A)電池、比較例の

(X)電池、本発明の(B)電池、比較例の(Y)電池であることが分る。また、図4から明らかなように、セパレータ等から酸化剤極中へのクロムの拡散は小さいものから順に(A)電池、(X)電池、(B)電池、

(Y)電池であることも分る。したがって、図3及び図4から、セパレータ等から酸化剤極中へ拡散するクロムの量に比例して、電池性能の劣化が進行することが分る。

【0026】比較例の(Y)電池が最も電池性能が劣化したのは、プラズマ溶射による方法では、図2(c)に示すように、合金セパレータ7の酸化剤ガス通路6の側面部分6aで表面保護層が形成されないため、この部分でのクロムの拡散が大きいためであると思われる。また、ガスコネクタ13の酸化剤ガス通路12の表面及び酸化剤ガス給排配管15の内周面に表面保護層Aを形成した(A)電池は、ガスコネクタ13等に表面保護層Aを形成しなかった(B)電池よりも、酸化剤極中へのクロムの拡散が小さく、電池性能が一層向上することが分る。これは、(B)電池では、ガスコネクタ13の酸化剤ガス通路12の表面及び酸化剤ガス給排配管15の内周面に表面保護層Aを形成してないので、この部分でのクロムの拡散が大きいためであると思われる。

【0027】本発明の(A)電池は、比較例の(X)電池に比べて、酸化剤極中へのクロムの拡散が小さく、電池性能の劣化も小さいことが分る。これはセパレータ7の酸化剤ガス通路6の表面に形成する表面保護層の相違によるものと思われるので、以下の実験2を行いその原因を究明した。

【実験2】本発明の(A)電池及び比較例の(X)電池に用いた合金セパレータと同一組成の合金試験片(Cr: Ni: Fe=16wt%: 76wt%: 8wt%)を用意し、この試験片上に前記表面保護用スラリーAとXとを夫々厚さ20 μ mとなるように塗布し、乾燥して表面保護層A及びXを形成した。次に、この合金試験片を上記実験1と同一条件となるように1000℃で1000時間放置した後、各表面保護層におけるXRD分析を行ったので、その結果を図5及び図6に夫々示す。図5は表面保護層AのXRD分析結果であり、図6は表面保護層XのXRD分析結果であり、●はCr₂O₃のピークであり、□はLa₂O₃のピークであり、印のついていないものは(La, Sr)CrO₃のピークである。尚、◇は合金試験片のピークである。

【0028】図6から明らかなように、表面保護層Xでは、Cr₂O₃のピークが見られ、合金セパレータ表面からのクロムの拡散を十分に抑制できないことが分る。

これは、表面保護層Xではクロムと反応し易いLa₂O₃が20wt%しか含有されていないため、その全てがCr₂O₃と反応してLaCrO₃に変化させたとしても、過剰なクロムが合金セパレータの表面にCr₂O₃の形で存在するためである。

【0029】これに対して、表面保護層Aでは、図5から明らかなように、合金セパレータの表面にCr₂O₃が形成されていないことが分る。これは、表面保護層Aが全てLa₂O₃から成るので、合金セパレータ表面に形成されるCr₂O₃は、全てLa₂O₃と反応して、LaCrO₃に変化するためであると思われる。

【その他の事項】

① 上記実施例においては、A酸化物としてLa₂O₃を使用した。本発明は何らこれに限定されるものではなく、CaO、SrO等のクロムと反応し易いA酸化物を使用した場合でも、同様の効果を奏する。

② また、本発明の表面保護層を形成する場所としては、セパレータの酸化剤ガス通路の表面、ガスコネクタの酸化剤ガス通路の表面及び酸化剤ガス給排配管の内周面に限定されるものではなく、導電性が不要で、且つ、クロムの拡散が問題となる場所であれば、いずれの場所にも形成することができる。

③ 更に、セパレータの酸化剤極と接するリブ部分に形成する表面保護層としては、前記表面保護層Xに限定されるものではなく、(La_{1-x}Sr_x)CoO₃、(La_{1-x}Sr_x)MnO₃、(La_{1-x}Sr_x)CrO₃、SrFeO₃、Sr_{0.6}Ce_{0.4}MnO₃等の導電性の高いペロブスカイト型酸化物を主として、La₂O₃等のクロムと反応し易い物質を数10%程度混合した場合でも、同様の効果を奏する。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように本請求項1の発明によれば、表面保護層が、クロムと反応し易いA酸化物のみから成り、従来のように導電性セラミックスを混合していないので、表面保護層を厚くすることなく、数10 μ m程度の薄さで合金セパレータからのクロムの拡散を十分に抑制することができる。したがって、クロム混入による電極活性低下を抑えることができ、電池の内部抵抗の増大による損失を軽減できるので、長期間安定に高い発電効率を維持できる。また、表面保護層は十分に薄く酸化剤ガスによって剥がれる心配がないので、酸化剤ガス通路を塞ぐ等の問題も生じない。

【0031】また、本請求項2の発明によれば、ガスコネクタや酸化剤ガス給排配管等の電池構成部材からのクロム混入による電極活性低下をも抑えることができるので、より一層長期間安定に高い発電効率を維持できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る固体電解質型燃料電池の断面図である。

【図2】本発明の表面保護層Aを形成したセパレータ、

比較例の表面保護層Xを形成したセパレータ、プラズマ溶射法によって表面保護層を形成したセパレータの断面図である。

【図3】本発明の(A)電池・(B)電池及び比較例の(X)電池・(Y)電池を用いて、連続放電試験を行った場合のセル電圧の経時変化を示すグラフである。

【図4】本発明の(A)電池・(B)電池及び比較例の(X)電池・(Y)電池を用いて、1000時間連続放電試験を行った後の酸化剤極断面のクロム分布(EPM A分析結果)である。

【図5】合金試験片上に形成した表面保護層AにおけるXRDパターンである。

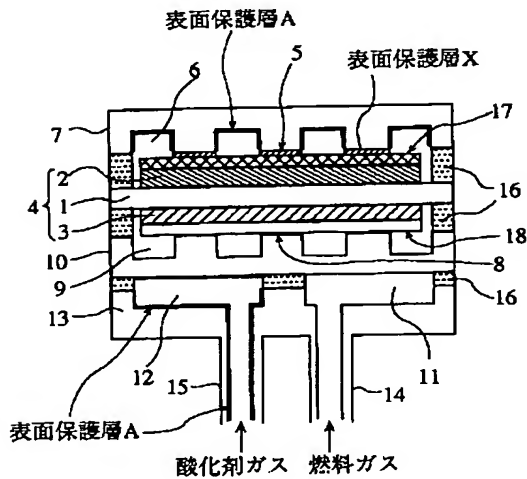
【図6】合金試験片上に形成した表面保護層XにおけるXRDパターンである。

【図7】従来の平板型固体電解質型燃料電池の基本構成を示す分解斜視図である。

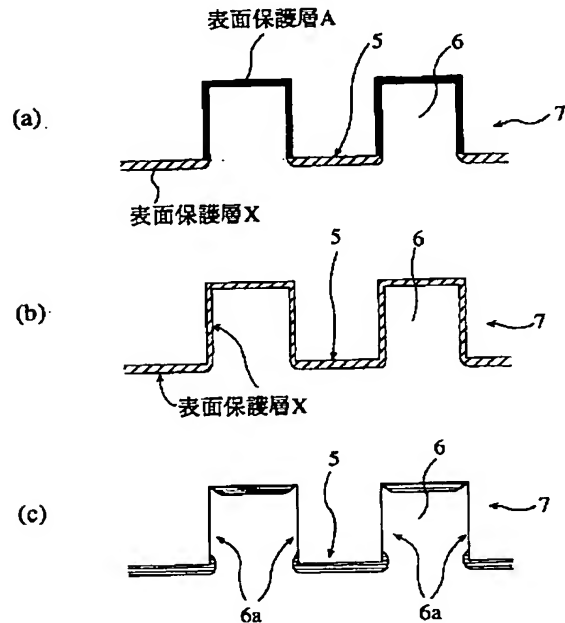
【符号の説明】

- 1 固体電解質
- 2 酸化剤極
- 3 燃料極
- 4 セル
- 6 酸化剤ガス通路
- 7 セパレータ
- A 表面保護層

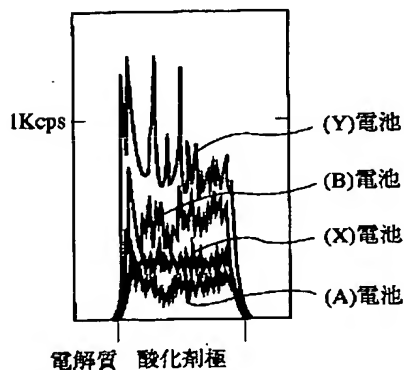
【図1】



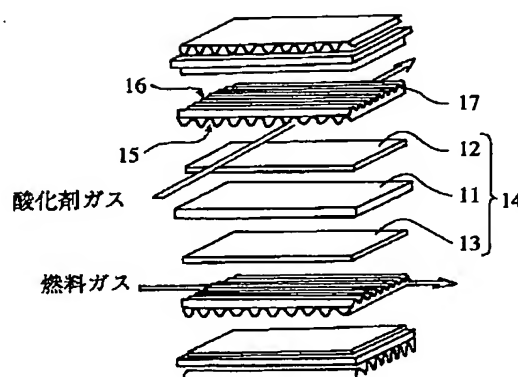
【図2】



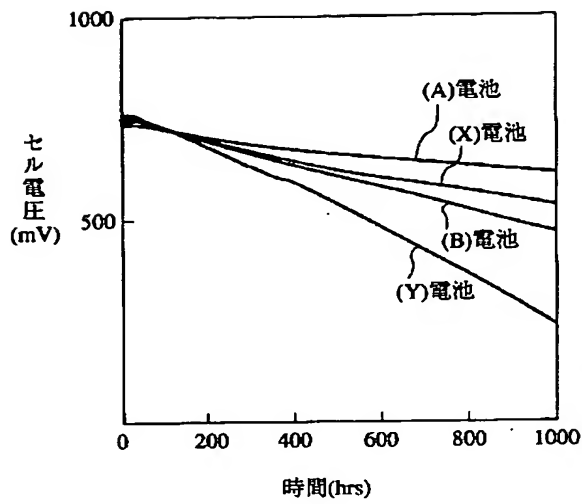
【図4】



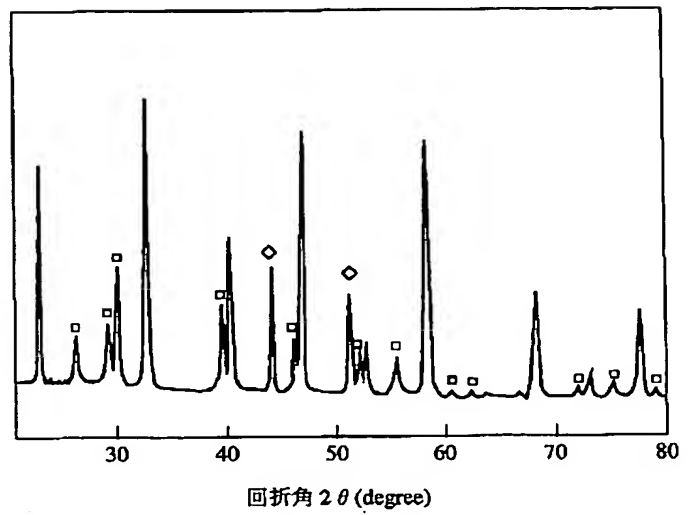
【図7】



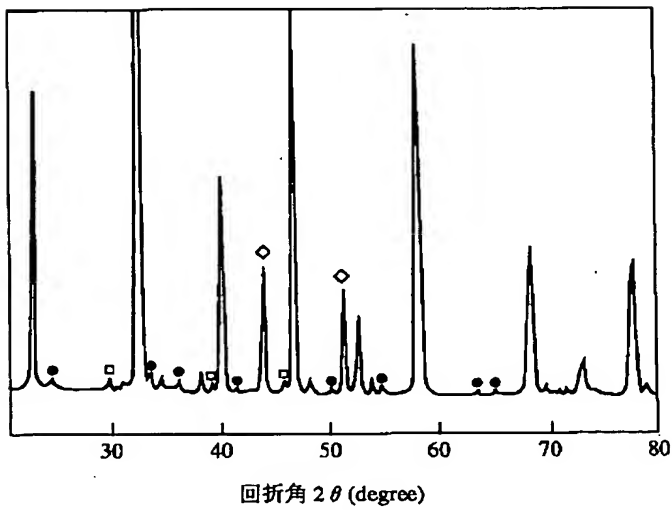
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 安尾 耕司
守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内

(72)発明者 秋山 幸徳
守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内

(72)発明者 齋藤 俊彦
守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内